1.1-Diaryl-3.3-dichlorallene und ihre Dimerisation zu Bis-1.2-diarylmethylen-tetrachlor-cyclobutanen

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität
zu Würzburg

vorgelegt von

DIPL.-CHEM. HANS NIEDENBRÜCK
geboren zu Oppeln in Oberschlesien

Würzburg 1956

Die Dissertation ist in ihren wesentlichen Ergebnissen niedergelegt in: Chemische Berichte Band 90, Heft 5, Seite 673, unter dem Titel „A. Roedig und H. Niedenbrück: 1.1-Diaryl-3.3-dichlorallene und ihre Dimerisation zu Bis-1.2-diarylmethylen-tetrachlor-cyclobutanen".

Dieser Sonderabdruck liegt hier vor.

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE
Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

ALFRED ROEDIG und HANS NIEDENBRÜCK

3.3-DICHLOR-1.1-DIARYL-ALLENE UND IHRE DIMERISATION ZU TETRACHLOR-1.2-BIS-DIARYLMETHYLEN-CYCLOBUTANEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Chem. Ber. 90. Jahrg., 1957
Nr. 5, Seiten 673 - 685

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Tag der mündl. Prüfung:
18. Jan. 1957.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ALFRED ROEDIG und HANS NIEDENBRÜCK *)

3.3-DICHLOR-1.1-DIARYL-ALLENE UND IHRE DIMERISATION ZU TETRACHLOR-1.2-BIS-DIARYLMETHYLEN-CYCLOBUTANEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg
(Eingegangen am 4. Februar 1957)

Die Dehydrochlorierung von 2.3.3-Trichlor-1.1-diaryl-propenen-(2) mit alkoholischen Alkalien führt zu mehr oder weniger leicht faßbaren Allenen, deren Dimerisaten und weiteren HCl-ärmeren Verbindungen. *p*-Chlor- und *p*-Bromsubstituenten wirken auf das Diarylallen-System stabilisierend. Die Allendimeren, die gelbe Farbe haben, werden als Abkömmlinge des 1.2-Dimethylen-cyclobutans erkannt. — Abschließend werden die UV-Absorptionsspektren der Allene und ihrer Dimerisationsprodukte diskutiert.

Bereits im Jahre 1913 gelang es S. LEBEDEW[1] im Rahmen einer umfangreichen Untersuchung der damals noch wenig erforschten Polymerisationsvorgänge von Kohlenwasserstoffen, dimeres Allen durch Permanganatoxydation zu Bernsteinsäure abzubauen. Der daraus gezogene, offenbar nicht allgemein als bewiesen anerkannte[2] Rückschluß auf die Cyclobutannatur des Allendimeren konnte in allerjüngster Zeit durch A. T. BLOMQUIST und J. A. VERDOL[3] vollauf bestätigt werden. Eine starke Stütze der Lebedewschen Auffassung hatten übrigens kurz zuvor K. ALDER und O. ACKERMANN[4] in dem Verlauf der Dienreaktion von Allen mit Maleinsäureanhydrid gesehen.

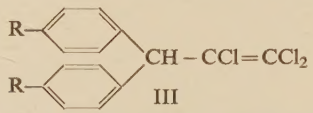
Wir kamen von einer ganz anderen Seite her mit diesen Problemen in Berührung. Bei Polychlorverbindungen ist die Alkalibehandlung, wie schon H. J. PRINS fand[5],

*) Teilauszug der Dissertat. H. NIEDENBRÜCK, Würzburg 1956.
1) J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 1249 [1913]; C. **1914** I, 1407.
2) S. die Zusammenfassung E. VOGEL, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 454 [1955].
3) J. Amer. chem. Soc. **78**, 109 [1956]. 4) Chem. Ber. **87**, 1567 [1954].
5) J. prakt. Chem. [2] **89**, 421 [1914]; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 898 [1949].

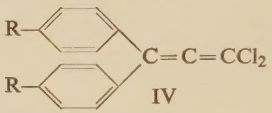
zuweilen mit einer Dimerisation chlorwasserstoffärmerer Folgeprodukte verbunden. Beim 1-H-Pentachlor-propen-(2) (I) konnten wir die Vierringstruktur des Dehydrochlorierungsproduktes mit Sicherheit nachweisen, was nur durch die Annahme einer intermediären Allenbildung in vernünftiger Weise gedeutet werden kann. Allerdings war das offenbar sehr kurzlebige Perchlor-allen (II) bisher nicht in monomerer Form faßbar[6].

$$\underset{\text{I}}{CCl_2{=}CCl{-}CCl_2H} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{II}}{CCl_2{=}C{=}CCl_2}$$

Von dem Gedanken ausgehend, daß phenylsubstituierte Chlorallene beständiger sein müßten, haben wir nunmehr die Dehydrochlorierung von 2.3.3-Trichlor-1.1-diphenyl-propen-(2), dessen *p*-Fluor-, *p*-Chlor- und *p*-Bromderivaten (IIIa—d) untersucht.



III



IV

a) R = H b) R = F c) R = Cl d) R = Br

Die Verbindungen IIIa—d sind zuerst von P. MÜLLER[7] dargestellt worden. Dieser Autor hat bereits auf die leicht erfolgende Dehydrochlorierung, besonders der *p*-Halogensubstitutionsprodukte, hingewiesen. Eine Weiterverfolgung der Reaktion war jedoch für die Zielsetzung seiner Arbeit ohne Interesse.

Wir konnten zeigen, daß die Behandlung von IIIa—d mit alkoholischen Alkalien jeweils über ein mehr oder weniger leicht greifbares Allen IV zu einem Dimeren desselben und einem weiteren Produkt führt, dessen Bruttoformel sich von der des Dimeren durch den Mindergehalt von einem H- und einem Cl-Atom unterscheidet. Die Dehydrochlorierung geht in allen Fällen schon bei Raumtemperatur, also wesentlich leichter als bei den von K. BRAND und Mitarbb.[8] untersuchten 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetraaryl-butenen vor sich. Diese sowie die von ihnen abgeleiteten Butatriene stimmen in der Substitution sämtlicher vier C-Atome vollkommen mit derjenigen am C-1 und C-2 unserer Propene III und Allene IV überein. Die Einflüsse der Ringsubstituenten auf die Abspaltbarkeit von Chlorwasserstoff aus den Propenen III sind daher praktisch die gleichen wie bei den Tetraaryl-dichlorbutenen und übrigens auch bei den Verbindungen der DDT-Reihe[9].

Bei IIIa und IIIb verläuft die Dehydrochlorierung so langsam, daß an Stelle der kurzlebigen Allene nur schwer trennbare Gemische ihrer Dimeren und HCl-ärmerer Produkte erhältlich sind. Dagegen sind die Allene IVc und IVd aus den entsprechenden *p*-Chlor- und *p*-Bromderivaten (IIIc bzw. IIId) mühelos in 60—65-proz. Ausbeute zugänglich. Die Dimerisation, die auch hier beim Erwärmen der Lösungen eintritt, erschwert allerdings das weitere Studium dieser Verbindungen erheblich.

---

[6] Dissertat. G. VOSS, Univ. Würzburg 1952; Diplomarbeit F. BISCHOFF, Univ. Würzburg 1954; A. ROEDIG und P. BERNEMANN, Liebigs Ann. Chem. **600**, 5 [1956], Fußnote 9.

[7] Helv. chim. Acta **29**, 1577 [1946].

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2002 [1921]; **57**, 846 [1924]; **72**, 1036 [1939]; Chem. Ber. **83**, 119, 346 [1950]; J. prakt. Chem. [2] **115**, 351 [1927]; **127**, 219 [1930].

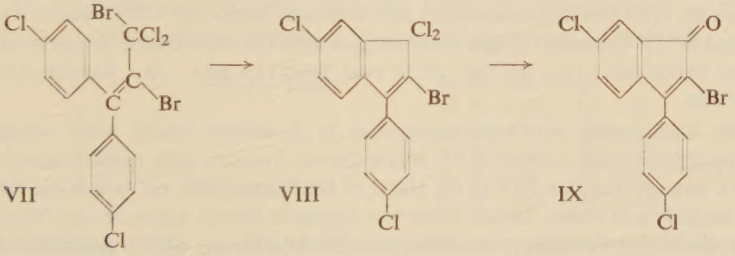
[9] K. BRAND und A. BUSSE-SUNDERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1819 [1942]; ST. J. CRISTOL, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1494 [1945].

Zum Konstitutionsbeweis wurde das Dehydrochlorierungsprodukt von IIIc oxydativ zu *p,p'*-Dichlor-benzophenon und *p*-Chlor-benzoesäure abgebaut. Nach kurzem Erhitzen in Essigsäure konnte neben dem Dimeren die schon bekannte β,β-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-acrylsäure (Va)[10] isoliert werden. Danach war kein Zweifel möglich, daß es sich um 3.3-Dichlor-1.1-bis-[*p*-chlor-phenyl]-allen (IVc) handelt.

$(p\text{-Cl}\cdot C_6H_4)_2C{=}CH-CO_2R$ $(p\text{-Cl}\cdot C_6H_4)_2CCl-CCl_2-CCl_3$

Va: R = H; Vb: R = CH_3 VI

In Tetrachlorkohlenstofflösung nimmt IVc sehr leicht zwei Moll. Chlor unter Bildung von Hexachlor-1.1-bis-[*p*-chlor-phenyl]-propan (VI) auf. Dagegen wird nur *ein* Mol. Brom angelagert. Das sehr zersetzliche und daher nicht rein erhältliche Dibromid muß die Konstitution VII haben, denn mit konz. Schwefelsäure läßt es sich glatt in das von J. F. Feeman und E. D. Amstutz[11] beschriebene 5-Chlor-2-brom-3-oxo-1-[*p*-chlor-phenyl]-inden (IX) überführen. Bei vorsichtiger Arbeitsweise konnte das als Zwischenstufe erwartete 3.3.5-Trichlor-2-brom-1-[*p*-chlor-phenyl]-inden (VIII) mühelos gefaßt werden.



Schwer rein zu erhalten ist auch das Chlorwasserstoffadditionsprodukt X, aus dem sich das Allen bereits beim Erwärmen in Petroläther unter sofortiger Dimerisation zurückbildet. Die Allylchloratome in 3-Stellung sind sehr beweglich. Mit Schwefelsäure wird β,β-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-acrylsäure (Va), mit siedendem Methanol deren Methylester (Vb) gebildet. Derselbe ist ferner mit methanolischer Kalilauge, nach Salzsäurebehandlung eines primär gebildeten zähen Öles, also offenbar über den Orthoester von Va, zugänglich. Das Allen wird unter diesen Bedingungen also nicht regeneriert.

Bei Versuchen zur katalytischen Hydrierung von IVc mit dem Platinkatalysator nach Adams kam die Wasserstoffaufnahme infolge Katalysatorvergiftung nach kurzer Zeit zum Stillstand. Wir haben diese Schwierigkeit umgangen, indem wir die Chloratome in 3.3-Stellung mit Zinkstaub in Pyridin nach dem zuerst von R. Kuhn und A. Winterstein[12] zur Umwandlung von Carotinoidcarbonsäuren in ihre Dihydroverbindungen empfohlenen Verfahren reduktiv entfernten und dann auf katalytischem Wege weiter zum 1.1-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-propan (XII) hydrierten.

---

10) F. Bergmann, M. Weizmann, E. Dimant, J. Patai und J. Szmuskowicz, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1612 [1948].

11) J. Amer. chem. Soc. **72**, 1522 [1950].

12) Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 646, 1737 [1932].

Im ersten Schritt dieser Reaktionsfolge wird das 1.1-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-allen (XI) in leidlich guter Ausbeute zugänglich.

$R_2C{=}CH{-}CCl_3$ X $\quad R_2C{=}C{=}CH_2$ XI $\quad R_2CH{-}CH_2{-}CH_3$ XII $\quad R = p\text{-}Cl\cdot C_6H_4$

Abgesehen von der Austauschbarkeit gegen Wasserstoff, scheinen aber die Chloratome in 3.3-Stellung, soweit es sich bisher übersehen läßt, recht schwer beweglich zu sein.

Das Allen XI unterscheidet sich von seinem 3.3-Dichlorderivat (IVc) sehr charakteristisch durch die stark herabgesetzte Dimerisationstendenz. Dies ist um so auffälliger, als Phenylallen überaus leicht polymerisiert[13] und Triphenylallen unseres Wissens überhaupt nicht in monomerer Form erhältlich ist[14]. Man hat ganz den Eindruck, daß die Polymerisationsneigung unsymmetrischer Arylallene durch Chlorsubstitution in der Kette gesteigert und durch *p*-Chloratome im Ring vermindert wird, denn das 3.3-Dichlor-1.1-diphenyl-allen (IVa) war in unseren Versuchen ebenfalls nicht faßbar.

Daß es sich bei XI nicht um ein isomeres Acetylenderivat handeln kann, zeigen der negative Ausfall der ILOSVAYschen Reaktion und das IR-Spektrum*), welches eine ausgeprägte scharfe Bande bei 5.20 μ und eine weitere sehr schwache Bande bei 5.25 μ besitzt. Nach J. H. WOTIZ und W. D. CELMER[15] zeigen asymmetrisch einseitig substituierte Allene eine charakteristische Bande bei 5.16 μ, die sich oft in zwei bei 5.13 μ und 5.18 μ liegende Teilbanden auflösen läßt.

Da eine Umlagerung von Acetylenderivaten in Kumulene häufig unter verschiedenen Bedingungen beobachtet worden ist[16], schien uns ein Versuch nicht uninteressant, das dem Allen IVc isomere Acetylen XIV in die Hand zu bekommen, was auf dem Wege XI → XIII → XIV möglich sein sollte. Dieses Vorhaben scheiterte jedoch schon an der Widerstandsfähigkeit des 1.2.2.3-Tetrachlor-1.1-bis-[*p*-chlor-phenyl]-propans (XIII) gegenüber dehydrochlorierenden Mitteln. Bei den erforderlichen hohen Temperaturen trat völlige Verharzung ein.

Merkwürdig ist übrigens auch das Verhalten des durch Chlorierung von IIIa bequem erhältlichen 1-H-Pentachlor-1.1-diphenyl-propans (XVa), das mit Dimethylanilin nicht Chlorwasserstoff sondern Chlor abspaltet und somit IIIa zurückbildet.

$R_2CCl{-}CCl_2{-}CH_2Cl$ XIII $\quad R_2CCl{-}C{\equiv}CCl$ $R = p\text{-}Cl\cdot C_6H_4$ XIV $\quad (p\text{-}R'\cdot C_6H_4)_2CH{-}CCl_2{-}CCl_3$ XVa: $R' = H$ XVb: $R' = Cl$

Eine gelenkte Dimerisierung ist nur bei IVc und IVd möglich. Hierzu genügt es, die Allene kurze Zeit in Benzinlösung auf dem Wasserbad zu erwärmen. Die Dimeri-

13) M. BOURGUEL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **192**, 686 [1931]; YA. I. GINZBURG, C. A. **33**, 3776 [1939]; G. R. LAPPIN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3966 [1949].

14) K. ZIEGLER, H. GRABBE und F. ULRICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1983 [1924].

*) Das IR-Spektrum wurde von Herrn Dr .E. FAHR mit einem Leitz-Gerät in Kaliumbromid unter Verwendung eines NaCl-Prismas aufgenommen und ausgewertet.

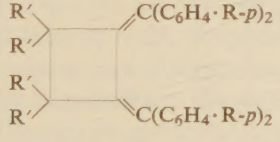
15) J. Amer. chem. Soc. **74**, 1860 [1952].

16) AL. FAWORSKY, J. prakt. Chem. [2] **37**, 391 [1888]; YA. I. GINZBURG, C. A. **34**, 7843 [1940]; G. F. HENNION und J. J. SHEEHAN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1964 [1949]; W. J. BAILEY und CH. R. PFEIFER, J. org. Chemistry **20**, 95 [1955]; P. D. LANDOR und S. R. LANDOR, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1015; J. H. WOTIZ und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **72**, 1639 [1950]; **73**, 693, 1971, 5503 [1951]; R. KUHN und J. JAHN, Chem. Ber. **86**, 759 [1953]; C. PRÉVOST, M. GAUDEMAR und J. HONIGBERG, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 1186 [1950]; F. BOHLMANN und K. KIESLICH, Chem. Ber. **87**, 1363 [1954].

sationsprodukte $C_{30}H_{16}Cl_8$ bzw. $C_{30}H_{16}Cl_4Br_4$ zeigen keine ungesättigten Eigenschaften mehr und sind gegenüber den verschiedensten Oxydationsmitteln ziemlich widerstandsfähig. Den Versuchen, durch Chromsäureabbau einen Einblick in die Konstitution zu gewinnen, waren nur unwesentliche Teilerfolge beschieden. Bei der Zinkstaubreduktion des $C_{30}H_{16}Cl_8$ wurde ein Produkt erhalten, dessen Oxydation mit Kaliumpermanganat immerhin so viel *p,p'*-Dichlor-benzophenon lieferte, daß daraus mit einiger Sicherheit das Vorhandensein von *zwei* Bis-[*p*-chlor-phenyl]-methylengruppen gefolgert werden durfte.

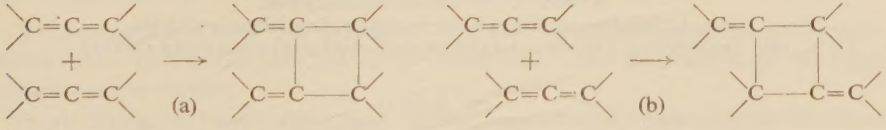
Aufschlußreicher war die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, bei der sich die *vier* nicht aromatisch gebundenen Chloratome des $C_{30}H_{16}Cl_8$ ohne weiteres ersetzen ließen. Ein Cyclobutanderivat XVIa, welches dem Reduktionsprodukt $C_{30}H_{20}Cl_4$ unseres dimeren Allens — bis auf die *p*-Chlorsubstitution — vollkommen entspricht, ist 1951 von K. B. ALBERMAN und F. B. KIPPING[17] aus *trans*-Cyclobutandicarbonsäure-(1.2)-diäthylester und Phenylmagnesiumbromid aufgebaut worden. Ein schlüssiger Konstitutionsbeweis konnte daher leicht durch einen Vergleich des $C_{30}H_{20}Cl_4$ mit dem durch eine entsprechende Grignard-Synthese dargestellten 1.2-Bis-[bis-(*p*-chlor-phenyl)-methylen]-cyclobutan (XVIb) erbracht werden. Tatsächlich zeigten die Produkte verschiedener Herkunft keinerlei Abweichungen im Schmelzpunkt, in den Löslichkeitseigenschaften und im UV-Spektrum (Abbild. 2).

XVI



a) R = R′ = H
b) R = Cl, R′ = H
c) R = R′ = Cl
d) R = H, R′ = Cl
e) R = F, R′ = Cl
f) R = Br, R′ = Cl

Die Dimerisation von 1.1-Diaryl-allenen führt also ebenso wie die von Allen selbst[1,3] zu 1.2-Dimethylenderivaten des Cyclobutans (Schema a). Ob daneben eine Reaktion nach Schema b mitspielt, läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen.

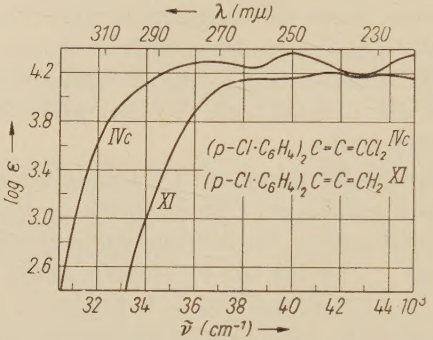


Den Einwand, welchen E. VOGEL[2] gegen die Konstitution XVIa des ALBERMAN-KIPPING-schen Produktes erhebt, halten wir für unberechtigt. Die englischen Autoren erhielten bei der Ozonspaltung neben Bernsteinsäure weit mehr Benzophenon, als dem Vorhandensein von nur *einer* Diphenylmethylengruppe entspricht. Um ganz sicherzugehen, haben wir das *p*-Chlorderivat mit Chromsäure oxydiert, worauf 80% der auf Formel XVIb berechneten Menge an *p,p'*-Dichlor-benzophenon und Bernsteinsäure in allerdings minimaler Menge und unreiner Form anfielen. Indessen genügt schon die erste Aussage unseres Versuches vollkommen, um ein Cyclopentenderivat im Sinne der VOGELschen Erwägung auszuschließen.

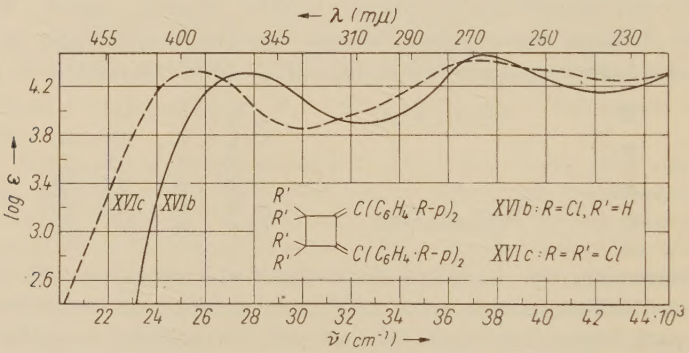
Über die Natur der Verbindungen $C_{30}H_{19}Cl_3$, $C_{30}H_{15}Cl_7$, $C_{30}H_{15}Cl_3Br_4$ und $C_{30}H_{15}Cl_3F_4$, welche die dimeren Allene XVIc—e begleiten, können wir noch keine Aussage machen. Sicher ist nur, daß es sich bei dem $C_{30}H_{15}Cl_7$ nicht um ein sekundäres

[17] J. chem. Soc. [London] **1951**, 779.

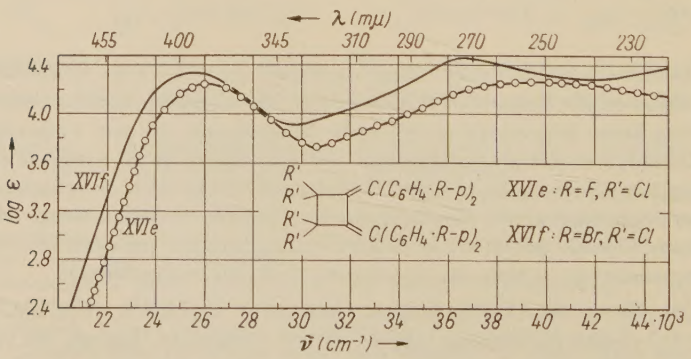
Dehydrochlorierungsprodukt von XVIc handelt. Vermutlich werden diese Stoffe in einer von dem eigentlichen Dimerisationsvorgang a unabhängigen Nebenreaktion gebildet.



Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren
von 3.3-Dichlor-1.1-bis-[*p*-chlor-phenyl]-allen (IVc) und 1.1-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-allen (XI).



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren
von 1.2-Bis-[bis-(*p*-chlor-phenyl)-methylen]-cyclobutan (XVIb)
und Tetrachlor-1.2-bis-[bis-(*p*-chlor-phenyl)-methylen]-cyclobutan (XVIc)



Abbild. 3. UV-Absorptionsspektren
von Tetrachlor-1.2-bis-[bis-(*p*-fluor-phenyl)-methylen]- cyclobutan (XVIe)
und Tetrachlor-1.2-bis-[bis-(*p*-brom-phenyl)-methylen]-cyclobutan (XVI f)

Abbild. 1 zeigt die UV-Absorptionsspektren von 1.1-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-allen (XI) und 3.3-Dichlor-1.1-bis-[*p*-chlor-phenyl]-allen (IVc). Auffällig ist die starke Rotverschiebung der Absorptionsbande um 25–30 mμ, welche die Einführung von zwei Chloratomen in die 3.3-Stellung bei gleichzeitiger Steigerung der Intensität und Differenzierung des Spektrums bewirkt. An dem Ende eines konjugierten Systems ist der bathochrome Effekt bei gleichartiger Substitution kaum mehr als halb so groß[18].

Die Spektren der 1.2-Bis-[diaryl-methylen]-cyclobutane XVI (Abbild. 2–3 und Tabelle) stimmen in ihrem Habitus weitgehend mit denjenigen der 1.1.4.4-Tetraarylbutadiene[19,20] überein.

Absorptionsmaxima und maximale Absorptionskoeffizienten von 1.2-Bis-[diaryl-methylen]-cyclobutanen

Verbindung	λ_{max} (mμ)		$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	
	1. Bande	2. Bande	1. Bande	2. Bande
XVI a[17]	258	351	23.0	21.4
XVI b	266	360	27.6	21.9
XVI c	270	390	27.5	22.1
XVI e	252	384	18.2	17.6
XVI f	273	393	28.2	22.4

Der Einbau der Mittelkohlenstoffatome des Tetraarylbutadien-Systems in einen Vierring, welcher eine *cis*-Orientierung der Endgruppen erzwingt, bewirkt nur geringe Verschiebungen der Absorptionsmaxima und Intensitäten beider Banden, ändert aber den Spektraltypus nicht. Im ganzen ist die Lichtabsorption der 1.2-Bis-[diarylmethylen]-cyclobutane etwas langwelliger als die der Tetraaryl-butadiene, so daß der breite Ast der längerwelligen Bande, besonders bei den 3.4-Tetrachlorderivaten, weiter in den Bereich des sichtbaren Gebietes vorstößt.

In Lösungen sind die im Vierring chlorsubstituierten Cyclobutane XVI nicht beständig. Die gelbe Farbe verschwindet, namentlich bei Belichtung, innerhalb weniger Tage. Nach 4 Wochen ist nur noch eine uncharakteristisch abfallende Bande mit einem Maximum bei etwa 220–230 mμ festzustellen.

Wir danken dem Fonds der Chemie für eine Sachbeihilfe sowie den Farbenfabriken Bayer A.G., Werk Leverkusen, und der Dynamit A.G., Werk Rheinfelden, für die Überlassung von Chemikalien.

Ferner danken wir für die Möglichkeit zur Benutzung eines IR-Spektrographen der Firma Leitz, Wetzlar, der Herrn Professor Dr. F. G. Fischer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3.3-Trichlor-1.1-diaryl-propene-(2) (IIIa–d): Die Verbindungen sind in 60–70-proz. Ausbeute nach der Vorschrift von P. Müller[7] zugänglich.

3.3-Dichlor-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-allen (IVc): Versetzt man die Lösung von 36.6 g *IIIc* in 150 ccm Äthanol bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 2.5 g Natrium in 60 ccm absol. Äthanol, so färbt sich die Lösung ohne wesentliche Erwärmung unter Natriumchlorid-

18) A. Roedig und E. Klappert, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
19) K. Brand und A. Busse-Sundermann, Chem. Ber. **83**, 119 [1950].
20) Y. Hirshberg, E. Bergmann und F. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5120 [1950].

abscheidung zunächst tiefgelb, doch schlägt die Farbe bald in Grüngelb um, worauf das Allen nach einiger Zeit auszukristallisieren beginnt. Man läßt 3 Stdn. stehen, saugt den Bodenkörper ab, löst das Natriumchlorid mit Wasser heraus und trocknet das Rohprodukt im Exsiccator. Ausb. 21.5 g (65% d. Th.), Schmp. 115—117° (Zers.).

Das Rohprodukt ist so rein, daß es zu einem Teil der nachfolgend beschriebenen Reaktionen direkt verwendet werden kann. Zur Reinigung werden 10 g in 120 ccm Aceton unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Sobald Lösung eingetreten ist, kühlt man mit Eis-Kochsalz. Nach etwa 30 Min. können farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 120 – 121° (Zers.) (ab 115° Gelbfärbung) erhalten werden. Bei raschem Arbeiten sind 75—80% des Rohproduktes ohne nennenswerte Dimerisation rein erhältlich. Größere Mengen in einem Arbeitsgang umzukristallisieren, ist nicht empfehlenswert.

$C_{15}H_8Cl_4$ (330.1) Ber. C 54.59 H 2.44 Cl 42.97 Gef. C 54.34 H 2.59 Cl 42.34

3.3-Dichlor-1.1-bis-[p-brom-phenyl]-allen (IVd): 20 g *IIId* werden in einer Mischung von 180 ccm Äthanol und 20 ccm Aceton gelöst und mit einer Lösung von 1.1 g Natrium in 35 ccm Äthanol versetzt. Nach 3 Stdn. wird, wie bei IIIc beschrieben, aufgearbeitet. Rohausbeute 11.2 g (61% d. Th.). Aus Aceton erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 128 – 129° (Zers.).

$C_{15}H_8Cl_2Br_2$ (419.0) Ber. C 43.01 H 1.92 Cl 16.92 Br 38.15
Gef. C 43.08 H 1.97 Cl 17.32 Br 38.10

Oxydativer Abbau von 3.3-Dichlor-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-allen (IVc)

a) *mit Kaliumpermanganat:* 8 g *IVc* wurden in 100 ccm Aceton (über $KMnO_4$ destilliert) suspendiert und unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln im Laufe einer Stunde mit 10 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser wurde das Reaktionsgemisch ohne weitere Kühlung unter gelegentlichem Schütteln 2 Stdn. stehengelassen. Darauf wurde vom Mangandioxyd abgesaugt, dieses zweimal mit je 50 ccm Aceton ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad eingeengt. Nach Hinzufügen von 100 ccm Wasser wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mehrere Male mit 2 *n* Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Aus der Ätherlösung konnten 3 g *p,p'-Dichlor-benzophenon* vom Schmp. 145° isoliert werden. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat[21] zeigte keine Depression. Beim Ansäuern der Natriumcarbonatlösung schieden sich 150 mg *p-Chlor-benzoesäure* in farblosen Nadeln vom Schmp. 241° ab.

b) *mit Ozon:* 4 g *IVc* wurden in 100 ccm Essigester 1 Stde. bei 0° ozonisiert. Der Essigester wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde in Äther aufgenommen und so lange mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, bis keine CO_2-Entwicklung mehr erfolgte. Beim Verdampfen der getrockneten Ätherlösung fielen 2 g *p,p'-Dichlor-benzophenon* an. Der alkalische Auszug wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Abdampfen 500 mg eines nicht näher untersuchten, braunen Öles.

Hexachlor-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-propan (VI): 5 g rohes, trockenes *IVc* werden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur 5 Stdn. mit *Chlor* behandelt. Anfangs tritt schwache Selbsterwärmung ein, die aber bald nachläßt. Nach beendeter Chloraufnahme dampft man das Lösungsmittel ab und bringt das zurückbleibende Öl durch Kochen mit 150 ccm Methanol in Lösung. Erst nach mehrtägigem Aufbewahren scheiden sich 5.3 g *VI* in farblosen Kristallen ab. Zur Analyse wird noch dreimal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 129°, Ausbeute an Rohprodukt 82% d. Th.

$C_{15}H_8Cl_8$ (471.9) Ber. C 38.18 H 1.71 Cl 60.11 Gef. C 38.22 H 1.97 Cl 59.51

[21] ST. J. CRISTOL und H. L. HALLER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 140 [1946].

3.3-Dichlor-2.3-dibrom-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-propen-(1) (VII): In eine Suspension von 10 g reinem *IVc* in 30 ccm Chloroform läßt man unter Rühren 4.85 g *Brom* in 10 ccm Chloroform bei Raumtemperatur eintropfen. Das Brom wird augenblicklich aufgenommen, und am Ende der Reaktion ist der Bodenkörper verschwunden. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei Raumtemperatur abgedampft, worauf eine hellgelbe Kristallmasse zurückbleibt. Man fügt einige ccm Petroläther hinzu und saugt ab. Schmp. 116° (Zers.), Ausb. 10.9 g (74% d. Th.). Das Produkt zersetzt sich beim Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther teilweise, so daß die Reindarstellung schwierig ist.

3.3.5-Trichlor-2-brom-1-[p-chlor-phenyl]-inden (VIII): In ein Gemisch von 9 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm Oleum werden unter Rühren bei Raumtemperatur 3 g rohes *VII* in kleinen Anteilen eingetragen. Die Reaktionsmischung färbt sich unter Entweichen von Bromwasserstoff violett. Nach etwa 1½ Stdn. ist die Reaktion beendet. Man zersetzt das jetzt dunkelbraune Reaktionsgemisch durch vorsichtiges Aufgießen auf 100 g feingestoßenes Eis. Die Reaktion darf keinesfalls zu heftig werden, da sonst sofort das Indenon IX entsteht. Die krümelige Kristallmasse wird abgesaugt und unter Nachwaschen mit wenig Methanol getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Methanol erhält man 1.2 g gelbe Kristalle (48% d. Th.) vom Schmp. 135—137° (Zers.). Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, wird noch einige Male aus Chloroform-Methanol umkristallisiert.

$C_{15}H_7Cl_4Br$ (409.0) Ber. C 44.05 H 1.73 Cl 34.68 Br 19.54
Gef. C 44.00 H 1.78 Cl 34.75 Br 19.53

5-Chlor-2-brom-3-oxo-1-[p-chlor-phenyl]-inden (IX): 3 g rohes *VII* werden unter Rühren mit 10 ccm konz. Schwefelsäure so lange auf 60° erwärmt, bis sich kein Halogenwasserstoff mehr entwickelt. Dann gießt man in Wasser. Die braune, klebrige Masse liefert beim Umkristallisieren aus Eisessig orangefarbene Nadeln vom Schmp. 209—210°. Ausb. 1.5 g (45% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit dem Vergleichspräparat[11] ergab keine Depression.

$C_{15}H_7OCl_2Br$ (354.1) Ber. Cl 20.03 Br 22.58 Gef. Cl 19.91 Br 22.09

3.3.3-Trichlor-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-propen-(1) (X): Zu 80 ccm einer bei Raumtemperatur gesättigten äther. Lösung von *Chlorwasserstoff* werden 33 g rohes, trockenes *IVc* auf einmal zugegeben. Unter gelegentlichem Umschütteln tritt ohne Erwärmung im Laufe von einer Stunde völlige Lösung ein. Man läßt noch weitere 30 Min. stehen, wäscht dann mehrere Male mit Wasser und schließlich mit Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid dampft man den Äther i. Vak. ab. Es hinterbleibt ein Öl, das nach eintägigem Aufbewahren im Eisschrank teilweise kristallisiert. Man saugt ab und wäscht die Kristalle mit wenig Petroläther. Rohausbeute 17.6 g (48% d. Th.). Zur Reinigung wird aus Petroläther umkristallisiert, wobei eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Schmp. 78—80° (Zers.). Das Präparat ist durch geringe Mengen IVc verunreinigt.

$C_{15}H_9Cl_5$ (366.5) Ber. C 49.15 H 2.48 Cl 48.37 Gef. C 49.93 H 2.52 Cl 47.60

β,β-Bis-[p-chlor-phenyl]-acrylsäure (Va)

a) *aus 3.3-Dichlor-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-allen (IVc):* 10 g noch feuchtes, rohes *IVc* werden mit 100 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunktes setzt eine plötzliche HCl-Entwicklung ein, die nach weiterem, 10 Min. langem Erhitzen beendet ist. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure neben dem gelben Dimeren von IVc in farblosen Nadeln ab. Sie wird durch Erwärmen mit Natriumhydrogencarbonatlösung davon abgetrennt und nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure als farblose, mikrokristalline Masse erhalten. Ausb. 3.2 g (36% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt sie bei 174.5—176° (Lit.: 175°[10], 176—178°[11]).

$C_{15}H_{10}O_2Cl_2$ (293.1) Ber. C 61.47 H 3.44 Cl 24.21 Gef. C 61.67 H 3.56 Cl 24.00

b) *aus 3.3.3-Trichlor-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-propen-(1) (X):* 1 g rohes *X* wird mit 3 ccm konz. Schwefelsäure so lange erwärmt, bis die HCl-Entwicklung aufhört. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelrot. Dann wird mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene Kristallmasse mehrere Male aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 174°.

β,β-Bis-[p-chlor-phenyl]-acrylsäure-methylester (Vb)

a) 5 g gereinigtes *X* werden mit 100 ccm *Methanol* 30 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei Chlorwasserstoff entweicht. Nach dem Erkalten scheiden sich 4 g farblose, glänzende Blättchen ab. Schmp. 117.5°; Ausb. 95% d. Th. Zur Analyse wird aus Methanol umkristallisiert.

$C_{16}H_{12}O_2Cl_2$ (307.2) Ber. C 62.56 H 3.94 Cl 23.08 Gef. C 62.41 H 4.04 Cl 23.14

b) Die Lösung von 3 g *X* in Aceton wird mit dem dreifachen Vol. *Methanol* verdünnt und mit 1.5 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Methanol versetzt. Es scheidet sich sofort Kaliumchlorid ab. Das Reaktionsgemisch wird 30 Min. unter gelegentlichem Schütteln sich selbst überlassen, dann werden 100 ccm Wasser zugegeben. Nach 3 Stdn. hat sich ein Öl abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abdekantiert und der ölige Rückstand mit 30 ccm methanol. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich 1.9 g *Vb* vom Schmp. 117.5° ab.

1.1-Bis-[p-chlor-phenyl]-allen (XI): Die Lösung von 7 g reinem *IVc* in 75 ccm Pyridin versetzt man mit 15 ccm Eisessig und unter kräftigem Rühren ohne Rücksicht auf die eintretende Erwärmung mit 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen. Nach Abklingen der Reaktion werden noch weitere 5 g Zinkstaub und 7.5 ccm Eisessig zugefügt, worauf man noch 1 Stde. weiterrührt. Dann wird vom Zinkstaub abgesaugt, dreimal mit je 50 ccm heißem Pyridin nachgewaschen und i. Vak. auf etwa 20 ccm eingeengt. Bei tropfenweisem Zugeben von 100 ccm Wasser scheiden sich aus der Lösung bräunliche Flocken ab, die mehrere Male mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt in einem Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Beim Einengen der Ätherlösung fallen 2.5 g *XI* in schwach gelblichen Nadeln an, die noch einige Male aus Aceton umkristallisiert werden, bis sie vollkommen farblos sind. Schmp. 130—131° (Zers.), Ausbeute an Rohprodukt 45% d. Th.

$C_{15}H_{10}Cl_2$ (261.1) Ber. C 68.98 H 3.86 Cl 27.16
Gef. C 69.13 H 3.91 Cl 27.15 Mol.-Gew. 250.0 (kryoskop. in Benzol)

1.1-Bis-[p-chlor-phenyl]-propan (XII): Die Lösung von 10 g *XI* in 100 ccm Essigester wird unter Zusatz von 20 mg Platinoxyd bei Raumtemperatur und Normaldruck mit *Wasserstoff* geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt anfangs ziemlich schnell, verlangsamt sich aber bald und hört nach Aufnahme von 80% der berechneten Menge ganz auf. Durch Zugabe von frischem Katalysator läßt sich die Hydrierung nicht wieder in Gang bringen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein öliger Rückstand, dessen Destillation i. Vak. eine farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.04}$ 132—138° ergibt. Die Hauptfraktion ($Sdp._{0.04}$ 135—136°) erstarrt teilweise. Die farblosen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 65.5—66°. Ausb. 3.2 g (31% d. Th.).

$C_{15}H_{14}Cl_2$ (265.2) Ber. C 67.94 H 5.32 Cl 26.74 Gef. C 68.31 H 5.02 Cl 26.58

1.2.2.3-Tetrachlor-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-propan (XIII): 5 g *XI* werden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff 1 Stde. bei Raumtemperatur mit *Chlor* behandelt. Die Chloraufnahme erfolgt unter Selbsterwärmung. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgedampft und das zurückbleibende Öl in siedendem Eisessig gelöst. Nachdem die Lösung einige Zeit gestanden hat, scheiden sich 5.6 g *XIII* ab, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 135° schmelzen.

$C_{15}H_{10}Cl_6$ (403.0) Ber. C 44.71 H 2.50 Cl 52.79 Gef. C 44.67 H 2.62 Cl 52.67

1-H-Pentachlor-1.1-diphenyl-propan (XVa): 20 g *2.3.3-Trichlor-1.1-diphenyl-propen-(2) (IIIa)* werden, in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 8 Stdn. bei Raumtemperatur chloriert. Nach Zusatz von 150 ccm Methanol scheiden sich im Verlauf von 24 Stdn. 7.8 g farblose Kristalle aus der Lösung ab. Zur Analyse wird noch viermal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 117.5°, Rohausbeute 32% d. Th.

$C_{15}H_{11}Cl_5$ (368.5) Ber. C 48.88 H 3.01 Cl 48.11 Gef. C 48.72 H 3.20 Cl 47.95

1-H-Pentachlor-1.1-bis-[p-chlor-phenyl]-propan (XVb): 10 g *IIIc*, in 35 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur 8 Stdn. mit *Chlor* behandelt, scheiden nach dem Einengen auf 15 ccm und Versetzen mit 30 ccm Methanol 5.7 g *XVb* ab. Farblose Nadeln (aus Aceton) vom Schmp. 178—179°.

$C_{15}H_9Cl_7$ (437.4) Ber. C 41.18 H 2.07 Cl 56.74 Gef. C 41.36 H 2.28 Cl 56.23

Tetrachlor-1.2-bis-[bis-(p-chlor-phenyl)-methylen]-cyclobutan (XVIc)

a) 50 g trockenes, rohes *IVc* werden in 300 ccm Benzin (Sdp. 90—100°) ½ Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Über Nacht scheiden sich 20 g *XVIc* ab. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton unter Verwendung eines Heißextraktors schmelzen die gelben Kristalle bei 246° (Zers.); Ausb. 40% d. Th..

$C_{30}H_{16}Cl_8$ (660.1) Ber. C 54.59 H 2.44 Cl 42.97
Gef. C 54.31 H 2.57 Cl 42.60 Mol.-Gew. 626, 595 (kryoskop. in Benzol)

b) 20 g *IVc* werden 30 Min. in 250 ccm Aceton gekocht. Beim Erkalten kristallisieren 3 g XVIc aus. Die beim Einengen der Mutterlaugen auf etwa 150 ccm anfallenden *farblosen* Kristalle schmelzen nach Reinigung aus Aceton bei 226° unter Bildung einer dunkelroten Flüssigkeit. Ausb. 0.4 g.

$C_{30}H_{15}Cl_7$ (623.6) Ber. C 57.78 H 2.42 Cl 39.80
Gef. C 58.10 H 2.47 Cl 39.59 Mol.-Gew. 621, 602 (kryoskop. in Benzol)

Tetrachlor-1.2-bis-[bis-(p-brom-phenyl)-methylen]-cyclobutan (XVIf)

a) 10 g *IVd* werden in 100 ccm Benzin (Sdp. 90—100°) 1 Stde. gekocht. Beim Erkalten kristallisieren 7.8 g *XVIf* aus (78% d. Th.). Gelbe Nadeln (aus Chloroform-Aceton) vom Schmp. 242—243° (Zers.).

$C_{30}H_{16}Cl_4Br_4$ (838.0) Ber. C 43.01 H 1.92 Cl 16.92 Br 38.15
Gef. C 43.08 H 1.97 Cl 17.32 Br 38.10

Das Mol.-Gew. war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in Benzol nicht bestimmbar. In Campher trat Zersetzung ein.

b) 5 g *IVd* werden in 100 ccm Aceton so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die Abscheidung von Kristallen beginnt. Aus dem erhaltenen Gemisch gelber und farbloser Substanzen kann durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Chloroform, worin XVIf etwas schwerer löslich ist, eine geringe Menge farbloser Kristalle vom Schmp. 248—250° (Zers.) (ab 215° allmähliche Rotfärbung) abgetrennt werden.

$C_{30}H_{15}Cl_3Br_4$ (801.5) Ber. C 44.96 H 1.89 Cl + Br 53.15
Gef. C 45.17 H 2.02 Cl + Br 53.02

Tetrachlor-1.2-bis-[bis-(p-fluor-phenyl)-methylen]-cyclobutan (XVIe): Versetzt man die Lösung von 33.4 g (0.1 Mol) *IIIb* in 120 ccm Äthanol mit einer Lösung von 2.3g Natrium in 80 ccm Äthanol, so färbt sich das Reaktionsgemisch tiefgelb, einige Zeit später setzt Natriumchloridabscheidung ein. Nach 5 Stdn. neutralisiert man mit methanol. Salzsäure, filtriert vom Natriumchlorid ab und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Aus dem zurückbleibenden Öl können durch Anreiben mit Methanol 14.5 g eines hellgelben Kristallpulvers gewonnen

werden, Schmp. 170° (Zers.). Wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton-Methanol ergibt 3.2 g gelbe Kristalle von *XVI e* vom Schmp. 240—241° (Zers.), die Mutterlaugen liefern 0.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 195—196° (Zers.).

$C_{30}H_{16}Cl_4F_4$ (594.3) Ber. C 60.62 H 2.71 Cl 23.87
Gef. C 60.77 H 2.93 Cl 23.93 Mol.-Gew. 563.0 (nach Rast)

$C_{30}H_{15}Cl_3F_4$ (557.8) Ber. C 64.59 H 2.71 Cl 19.07 Gef. C 65.03 H 2.87 Cl 19.37

Tetrachlor-1.2-bis-[diphenyl-methylen]-cyclobutan (XVId): 29.8 g *IIIa* werden in 150 ccm Äthanol gelöst und mit 11.2 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Äthanol versetzt. Nach 24 Stdn. wird das Rohprodukt abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und zur Entfernung des Kaliumchlorids in einer Reibschale mit Wasser zerdrückt. Dann wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Aceton erhält man ein grobkristallines Gemisch von gelben und farblosen Kristallen, aus dem sich durch Auslesen zur Elementaranalyse ausreichende Mengen zweier Stoffe gewinnen lassen. Die gelbe Substanz *(XVI d)* schmilzt bei 202° (Zers.).

$C_{30}H_{20}Cl_4$ (522.3) Ber. C 68.98 H 3.86 Cl 27.16 Gef. C 68.88 H 3.57 Cl 27.31

Die farblosen Kristalle schmelzen bei 204° unter Rotfärbung.

$C_{30}H_{19}Cl_3$ (485.8) Ber. C 74.16 H 3.94 Cl 21.89 Gef. C 74.14 H 4.05 Cl 21.70

Abbau von XVIc zu p,p'-Dichlor-benzophenon: Rührt man 10 g *XVIc* bei 100° 3 Stdn. mit 10 g Zinkstaub und 80 ccm Eisessig, so wird die ursprünglich dunkelgelbe Suspension allmählich hellgelb. Man saugt ab, wäscht den Filterrückstand mit Methanol und extrahiert unter Stickstoff mit Äther. Das Lösungsmittel wird zum größten Teil abgedampft und der Rückstand mit Methanol versetzt, worauf sich 7.8 g einer bräunlichen, krümeligen Masse vom Schmp. 175—190° (Zers.) abscheiden. Eine Probe wird mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Die nunmehr hellgelbe Substanz schmilzt immer noch unscharf bei 215—220°. 7 g des rohen Reduktionsproduktes werden in 100 ccm Aceton suspendiert und unter Kühlung mit 7 g gepulvertem Kaliumpermanganat behandelt. Nach der üblichen Aufarbeitung können 3.2 g *p,p'-Dichlor-benzophenon* isoliert werden.

1.2-Bis-[bis-(p-chlor-phenyl)-methylen]-cyclobutan (XVIb)

a) *aus trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester und p-Chlorphenyl-magnesiumbromid:* Zu einer Grignard-Lösung aus 20 g *p-Chlor-brombenzol*, 2.6 g Magnesiumspänen und 120 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren bei 0° 2.5 g *trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester*[22] in 20 ccm absol. Äther zutropfen. Der metallorganische Komplex scheidet sich teilweise salbenartig ab. Nach beendeter Zugabe kocht man noch 30 Min., läßt abkühlen und zersetzt vorsichtig mit Eiswasser. Man gibt verd. Schwefelsäure zu, trennt die Ätherlösung ab, wäscht bis zur neutralen Reaktion und trocknet über Natriumsulfat. Zu dem öligen Rückstand, der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt, gibt man 50 ccm Eisessig und 2 ccm äther. Salzsäure. Dann erhitzt man 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad und erhält nach dem Abkühlen 9 g einer gelblichen Kristallmasse. Die Umkristallisation aus Essigester liefert schwachgelbe, fluorescierende Nadeln vom Schmp. 197—198°. Rohausbeute 66% d. Th.

$C_{30}H_{20}Cl_4$ (522.3) Ber. C 68.98 H 3.86 Cl 27.16 Gef. C 68.93 H 3.81 Cl 26.64

b) *aus XVI c und Lithiumaluminiumhydrid:* In die Hülse eines Extraktors bringt man 2 g sorgfältig gereinigtes *XVI c*. Der Siedekolben wird mit 120 ccm Äther und 0.6 g *Lithiumaluminiumhydrid* beschickt, was dem Fünffachen der berechneten Menge entspricht. Es ist vorteilhaft, über Lithiumaluminiumhydrid destillierten Äther zu verwenden, um die Lithiumhydroxydbildung gänzlich zu unterdrücken. Die Badtemperatur wird so bemessen, daß der Äther nur schwach siedet. Unter diesen Bedingungen dauert die Extraktion etwa 20 Stdn.

[22] E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS, TH. SKEI und M. J. SCHLATTER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2696 [1942].

Ist die gesamte Substanz aus der Hülse gelöst, so erhitzt man noch eine weitere Stunde unter Rückfluß und läßt dann erkalten. Man zerstört das nicht verbrauchte Lithiumaluminiumhydrid mit Essigester, setzt verd. Schwefelsäure zu und trennt die äther. Schicht ab. Die getrocknete Ätherlösung engt man auf etwa 5 ccm ein und setzt 5 ccm Methanol hinzu. Nach kurzer Zeit kristallisieren 0.9 g *XVIb* in gelben Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester werden schwachgelbe, fluorescierende Nadeln vom Schmp. 197—198° erhalten, deren Misch-Schmelzpunkt mit dem obigen Präparat keine Depression zeigt.

Oxydativer Abbau von XVIb: In die auf 80° erwärmte Suspension von 2.2 g *XVIb* in 100 ccm Eisessig werden unter starkem Rühren 2.5 g Chromsäure in kleinen Anteilen eingetragen. Mit fortschreitender Oxydation geht der Bodenkörper in Lösung, so daß das Reaktionsgemisch gegen Ende der Reaktion homogen ist. Der Überschuß des Oxydationsmittels wird mit Methanol zerstört. Beim Erkalten scheidet sich das *p,p'-Dichlor-benzophenon* teilweise aus. Den Rest fällt man durch Wasserzusatz. Gesamtausbeute 1.7 g (80% d. Th.). Das Filtrat wird zur Entfernung der Essigsäure i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch einen Kationenaustauscher (Amberlite 120) geschickt. Die nunmehr chromfreie Lösung dampft man auf etwa 30 ccm ein und perforiert 48 Stdn. mit Äther. Nach dem Abdampfen des getrockneten Ätherextraktes hinterbleiben einige mg hellbrauner Kristalle Der Misch-Schmelzpunkt mit *Bernsteinsäure* lag bei 182—183°.

UV-Absorptionsspektren: Die Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU in $4.5 \cdot 10^{-5}$ molarer n-Heptanlösung im Hinblick auf die Empfindlichkeit der Produkte unmittelbar nach Herstellung der Lösungen gemessen.